

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-122160

(43)Date of publication of application : 22.04.2004

(51)Int.Cl.

B22C 7/02
B22C 9/04
C08J 9/42
// C08L 25:06

(21)Application number : 2002-288288

(71)Applicant : SHONAN DESIGN KK

(22)Date of filing : 01.10.2002

(72)Inventor : KITA TARO

KAMATA KAZUKI

MATSUMURA MINORU

SAITO AKIO

KIKUCHIHARA MASATO

(54) METHOD FOR SMOOTHING SURFACE AND LOST WAX PRECISION CASTING
METHOD USING RESIN PATTERN HAVING SURFACE SMOOTHED BY THIS METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem that the finished surface of a product is made rough and the value of a merchandise is greatly reduced when a powder sintered laminating resin pattern composed of the powdery resin manufactured in a sintered laminating molding process is applied to a lost wax precision casting.

SOLUTION: A method for smoothing the surface of the powdery sintered laminating resin pattern having porous roughed surface, comprises a resin impregnating process, in which two-liquid reaction hardening type urethane resin solution (B) is impregnated onto the surface of the powdery sintered laminating resin pattern (A) by dipping the pattern (A) into the solution (B) having useable time of 1-5 minutes and viscosity of 7-30 Pas and evacuating it, and a resin hardening process for hardening the pattern (A) impregnated with the solution (B) after pulling up from the solution (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-122160

(P2004-122160A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 C 7/02	B 2 2 C 7/02 1 0 3	4 E 0 9 3
B 2 2 C 9/04	B 2 2 C 7/02 1 0 1	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/42	B 2 2 C 9/04 A	
// C 0 8 L 25:06	C 0 8 J 9/42 C E T	
	C 0 8 L 25:06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-288288 (P2002-288288)	(71) 出願人	396015666 湘南デザイン株式会社 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
(22) 出願日	平成14年10月1日(2002.10.1)	(74) 代理人	100069073 弁理士 大貫 和保
		(74) 代理人	100102613 弁理士 小竹 秋人
		(72) 発明者	北 太郎 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
		(72) 発明者	鎌田 和樹 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面平滑化法及び該方法によって平滑化した表面を有する樹脂模型を用いたロストワックス精密鋳造法

(57) 【要約】

【課題】 焼結積層造型工法において製作された粉末樹脂からなる粉末焼結積層樹脂模型をロストワックス精密鋳造に適應させると、鋳造品の仕上がり表面が粗く商品価値が大きく減衰する。

【解決手段】 ポーラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型の表面平滑化法は、前記粉末焼結積層樹脂模型(A)を、可使時間1～5分、粘度7～30Pa・sの2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)に浸漬して減圧し、前記樹脂模型(A)の表面に2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)を含浸させる樹脂含浸工程と、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が含浸した前記粉末焼結積層樹脂模型(A)を前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)から引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポーラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型（A）を、可使時間1～5分、粘度7～30Pa・sの2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）に浸漬して減圧し、前記樹脂模型（A）の表面に2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）を含浸させる樹脂含浸工程と、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が含浸した前記粉末焼結積層樹脂模型（A）を前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）から引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成されることを特徴とする表面平滑化法。

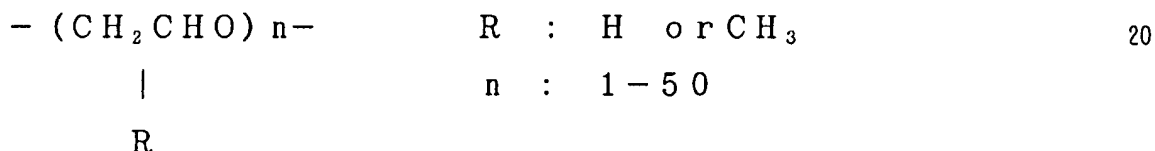
【請求項2】

前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が多官能ポリイソシアネート成分（a）と多官能ポリオール成分（b）から成り、多官能ポリイソシアネート成分（a）の平均官能基数が2.0～4.0、多官能ポリオール成分（b）の平均官能基数が3.0～5.0、NCO/OH比が7.0～1.0であることを特徴とする請求項1に記載の表面平滑化法。 10

【請求項3】

前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が常温で液状の可塑剤（c）を10～30%含有し、下記する化学構造式で示されるポリエーテル鎖を5～35重量%含有することを特徴とする請求項1～2に記載の表面平滑化法。

【化1】



【請求項4】

前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が急速硬化する段階で、可塑剤（c）を相分離ミクロ分散せしめることを特徴とする請求項1～3に記載の表面平滑化法。

【請求項5】

請求項1～4に記載の方法によって平滑化された表面を有する粉末焼結積層模型を用いたロストワックス精密鋳造法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は粉末焼結積層造型工法によって製造されるポーラスな凹凸表面を有する粉末積層樹脂模型（A）の表面を平滑化する方法に関するものである。より詳しくは、樹脂微粉末をコンピュータ制御された炭酸ガスレーザーを照射し焼結積層することによって得られる模型の表面を平滑化し、ロウ模型の代替え模型としてロストワックス精密鋳造に適応させるものである。

【0002】

【従来の技術】

従来技術として、まずロストワックス精密鋳造法を説明する。次いで、ロストワックス精密鋳造用模型として使用される模型について説明し、本発明に使用する粉末焼結積層樹脂模型について説明する。その上で、ポーラスな凹凸を有する粉末積層樹脂模型表面に樹脂層を設けて固体表面を平滑化する従来技術について説明する。 40

【0003】

まず、ロストワックス精密鋳造法を説明する。ロストワックス精密鋳造法とは金型に溶融したロウ成分を射出し冷却後脱型することによって、鋳造物製品と同じ形状のロウ模型を製作し、ロウ模型の表面を耐火物で塗り固め、加熱してロウ模型を溶融流出させ、高温焼成によって完全に燃やし切り、空洞化した鋳型を製作するものである。そして、その鋳型に溶融した合金を注湯し、冷却固化させた後、鋳型を砕いて鋳造物を取り出すといった製 50

造工程を経るものである。

【0004】

次に、ロストワックス精密鑄造法に用いられる模型について説明する。ロストワックス精密鑄造法に用いられる模型材料は、上記の通りロウ模型が一般的である。模型材料については各種各様な研究開発が成されている。現在模型として使用されるロウ模型のロウ成分としては、パラフィン、ロジン、カルナバワックス、テレフタル酸の配合物が一般的である。ロウ成分については、鑄造便覧（日本鑄物協会編集）に詳細が記載されている。また最近では、特許文献1で、ロウ成分にメラミン粉末を配合したロウ成分の有効性が報告されている。ロウ成分が高温溶融し脱ロウし易い特性を保持する限り、ロウ模型の機械的強度物性を向上させるには限界があると考えられる。そのため、模型として、合成樹脂とロウ模型を積層合体させる方式が報告されて来た。特許文献2は、ワックス表面に合成樹脂膜を形成させた模型ある。特許文献3は、歯用綴模型を加熱溶融樹脂で製作し、模型としたものである。特許文献4は、光硬化性樹脂シートにロストワックス台を積層した模型である。特許文献5は、綿糸や合成材料からなる刺繍模型にワックス・プラスチック材料を塗布した模型である。特許文献6は、光硬化性樹脂模型や熱溶解樹脂積層模型を金型に挿入し、ロストワックスを射出成形した模型である。特許文献7は、紫外線硬化樹脂模型にロストワックス台を積層した模型である。このように、模型の一部または全体に合成樹脂が用いられるようになって来たが、これは主にロウ模型の形状保持性向上、簡便な模型製作を狙ったものである。また近年、造形工法のデジタル化が発達し、それに伴って光硬化樹脂を用いた光造型工法や紙を用いた紙積層造型工法、熱可塑性樹脂粉末などを用いた粉末焼結積層造型工法等、コンピュータ制御積層造型工法が発達して来た。

【0005】

光造型工法とは、光硬化性樹脂液にコンピュータ制御された紫外線を照射し、ドーナツ板状に硬化積層させて、立体的造型物を得るものである。一方、粉末焼結積層造型工法とは、樹脂の微粉末にコンピュータ制御された炭酸ガスレーザー光を照射し、樹脂粉末の表面を溶融融着させ積層造型するものである。このような積層造型工法において製造される模型がロストワックス精密鑄造用ロウ模型代替えとして検討された結果、高温溶融流失性能を有するポリスチレン粉末焼結積層模型が有望であるとして、EOS社製レーザー焼結型RP装置INT/樹脂粉末Pが上市されている。EOS社のロストワックス用精密粉末樹脂焼結模型にはポリスチレン粉末（粒径60～85ミクロン）が使用されている。

【0006】

一方、最もポピュラーな固体表面平滑化方法は固体表面へ塗料を塗ることである。塗装の目的は、下地保護と、美観付与と、意図高揚付与の3つである。表面特性の付与には、表面の平滑化が存在する。塗膜の厚さは、通常ではせいせい10～30ミクロン、厚膜塗料では100～200ミクロンで、こういった膜厚領域で表面平滑化がなされる。

【0007】

しかしながら、下地がこういった領域よりも大きな凹凸を有する場合には、パテ付けで下地の凹凸や不整を調整することが必要となる。パテ付けの主目的を表面平滑化とする場合には、乾燥硬化パテ表面をサンドペーパー掛けした後に塗装するのが一般的である。また、固体表面へフラットな紙・フィルム等を貼り付けることも表面平滑化効果をもたらすものである。壁紙の貼り付け・化粧フィルムの貼り付け等は、塗装と同様に、保護・意匠性を狙うのがそもそもの目的である。

【0008】

一方、固体表面から固体内部のポーラス部位へ樹脂液を含浸させ、強度向上・耐久性向上・特殊表面特性付与と同時に、表面平滑性が付与される場合も数多く存在する。例えば、コンクリート表面から内部へMMAモノマーを含浸させ、その後ラジカル重合させたポリマー含有コンクリートがある。これは、強度・耐久性が向上するから海洋土木に使用されている。コンクリートの表面は凹凸が必ず存在するものであるが、ポリマー含浸コンクリートの場合には、付随的にコンクリート表面の凹凸が平滑化されることになる。木材の表面から内部へ重合性モノマーを含浸させるやり方もほぼ同様なことが言える。

【0009】

このように、特定の固体表面に特定の樹脂層を設けることにより特定の効果を生み出すものについての広義の工法は公知であるが、目的と効果にそれぞれ特異性を持っているものである。

【0010】

粉末焼結積層模型のポーラスな凹凸を有する表面を平滑化する方法の従来例としては、EOS社がパウ成分を模型表面に塗布する形態を提示しているが、その他の方法については、未だ公に報告されたものは無い。

【0011】

【特許文献1】

特開平5-38549号公報

【特許文献2】

特開平5-23791号公報

【特許文献3】

特開平5-329174号公報

【特許文献4】

特開平7-9084号公報

【特許文献5】

特開平7-299542号公報

【特許文献6】

特開平7-47443号公報

【特許文献7】

特開2000-263186号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

粉末焼結積層造型工法において製造されるロストワックス精密鑄造用模型は、コンピュータ制御された炭酸ガスレーザを樹脂粉末に照射することにより、粒径が60～85ミクロンの粒子が表面溶融によって部分融合した状態にあり、また積層ビッチが0.05～0.2mmであるため、その表面は目視で表面の凹凸が確認でき、指で触れると明らかに粒子が連続した凹凸表面であることが確認できる。この粉末焼結積層模型をロストワックス精密鑄造に供すると模型表面が鑄型内面に転写され、更に鑄造品表面に結構精度良く転写されるために、極めの細かい鑄肌・シャープエッジ・滑らかな曲面が出にくく、見た目に優れた鑄造品としてはほど遠いものである。

【0013】

このように、粉末焼結積層造型工法の最大の欠点は、積層ビッチが模型表面にそのまま出現し、階段状に積層されるために曲面部位に段落が発生、微粉末を溶融、融着させるために、造型物表面の粒径跡が残留するため、平滑面・滑らかな曲面・シャープエッジが出にくいということである。

【0014】

したがって、焼結積層造型工法において製作された粉末樹脂からなる粉末焼結積層樹脂模型をロストワックス精密鑄造に適應させると、鑄造品の仕上がり表面が粗く商品価値が大きく減衰することになる。このため、粉末焼結積層樹脂模型の表面凹凸を平滑に改善する必要が生じる。

【0015】

【課題を解決するための手段】

このため、この発明に係るポーラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型の表面平滑化法は、前記粉末焼結積層樹脂模型(A)を、可使時間1～5分、粘度7～30Pa・Sの2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)に浸漬して減圧し、前記樹脂模型(A)の表面に2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)を含浸させる樹脂含浸工程と、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が含浸した前記粉末焼結積層樹脂模型(A)を前記2液反応硬化型ウ

10

20

30

40

50

レタン樹脂液 (B) から引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成されることにある。

【0016】

また、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) が多官能ポリイソシアネート成分 (a) と多官能ポリオール成分 (b) から成り、多官能ポリイソシアネート成分 (a) の平均官能基数が2.0～4.0、多官能ポリオール成分 (b) の平均官能基数が3.0～5.0、NCO/OH比が7.0～1.0であることが望ましい。

【0017】

さらに、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) が常温で液状の可塑剤 (c) を10～30%含有し、下記化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を5～35重量%含有することが望ましい。

【0018】

【化2】



【0019】

さらにまた、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) が急速硬化する段階で、可塑剤 (c) を相分離ミクロ分散せしめることが望ましい。

【0020】

また、ロストワックス精密鋳造法において、本発明に係る方法によって平滑化された表面を有する粉末焼結積層模型を用いることが望ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

図1～6は本発明の実施の形態に係わる焼結積層樹脂模型 (以下、樹脂模型) の表面平滑化を行う工程を表したものである。図に従って、本発明の形態を説明する。

【0022】

図1は、焼結積層樹脂模型の一例として自動車ハンドル用の樹脂模型Aを示す。これは、ポリスチレン粉末を焼結積層した樹脂模型であり、この自動車ハンドルの樹脂模型Aの外周部位の一部を拡大したのが図2であり、さらにその拡大図が図3である。この図2及び図3において示されるように、融着された微粉末ポリスチレン粒子Cは積層ビッチHで階段状に積層されている。

【0023】

図4は、可使時間1～5分、粘度30mPa・s以下の2液反応硬化型ウレタン樹脂液Bを入れた槽Dに図1の樹脂模型Aを浸漬し、減圧弁Eを開いて、真空ポンプGで減圧状態を示したものである。樹脂模型Aの表面から気泡Fが発生し、外気と連通している模型内部の空隙部位I (図3) の空気が排出され、この空隙部位Iに2液反応硬化型ウレタン樹脂液Bが浸透する。以上が樹脂含浸工程である。尚、Jは、圧力計を示す。

【0024】

図5は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液Bの槽Dより引き上げ、余剰付着した2液反応硬化型ウレタン樹脂液Bが膜Kとなって落下している状態を示したものである。この状態で可使時間が経過すると模型に含浸した2液反応硬化型ウレタン樹脂液Bは硬化しはじめ、約15～30分後にはタックフリーとなり硬化する。以上が樹脂硬化工程である。尚、Lは蓋部を示す。

【0025】

図6は、樹脂硬化工程後の樹脂模型Aの外周部位を拡大したものである。階段状に積層されたポリスチレン粒子Cの層の表面に樹脂液Bが付着硬化し、結果的に階段状表面Mが円

20

30

40

50

周状表面Nに接近していることを示している。つまり、図2の凹凸表面状態が平滑化されていることを示すものである。

【0026】

以下、本発明に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)について説明する。

【0027】

前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)はポリイソシアネート成分(a)とポリオール成分(b)の2成分からなるものである。ポリイソシアネート成分(a)とは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分(b)とは1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能基であり、活性水素を持つ水酸基、アミノ基又はチオール基と反応する。アミノ基又はチオール基とは瞬間的に反応するために反応性に乏しいイソシアネート成分と反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定適應されるが、あまりにも早く反応するためにその組み合わせは多用されていない。

10

【0028】

ポリイソシアネート成分(a)としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは、製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には2,4-体と2,6-体の混合比によりTDI-100(2,4-TDI 100%)、TDI-80(2,4-TDI 80% 2,6-TDI 20%)、TDI-65(2,4-TDI 65% 2,6-TDI 35%)、が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、これも製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であり、純MDIは蒸留にて分離され、釜残としてポリメリックMDIが残る。ポリメリックMDIは、製造条件によって多核体数が異なるために、各種のポリメリックMDIが核メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリジンジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

20

30

【0029】

通常、ポリイソシアネートは反応性に富むため、また揮発性のあるポリイソシアネートは毒性が強いので、色々な変成を施して使用されている。ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、フレポリマー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントさせ、末端にイソシアネート基を残したものである。

【0030】

ポリオール成分(b)としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエンポリオールがある。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1-4ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリスリトールなどが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオールが市販されている。エチレンオキサイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基は1級・2級となる。これによって末端水酸基の反応性が異なり、付加鎖がエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドで、親水性が各種各様となるポリエーテルポリオールが市販されている。

40

【0031】

アミンポリオールとは、アンモニア・エチレンジアミン等の低分子アミンにエチレンオキ

50

サイドやフロピレンオキサイドを付加せしめたものである。よって分子内に3級窒素を含有することになり、イソシアネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールである。急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

【0032】

ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と低分子ジオールをエステル化にて分子末端を水酸基としたものである。二塩基酸と低分子ジオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などにて多種多様なポリエステルポリオールとなる。また、ε-カプロラクタムの開環重合にて得られるラクトンポリエステルポリオールもある。これらにアルキレンオキサイドを付加することによって、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものがあり、非常に多様性があるものである。

10

【0033】

アクリルポリオールとしては、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類を選択し、分子量を調整することによって形成された各種のアクリルポリオールが市販されている。造膜するレベルまで重合度を上げ、高分子化して有機溶剤に溶解させた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによってわずかな架橋を行うことで耐候性に優れた塗料となる。ブタジエンポリオールとしては、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

【0034】

ポリオール成分とポリイソシアネート成分のウレタン化反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート等が挙げられる。アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、NN-ジメチルヒペラジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。

20

【0035】

ポリイソシアネート成分(a)とポリオール成分(b)との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常NCO基数とOH基数の比率(NCO/OH)が1.0近辺に成るよう設計される。尚、(NCO/OH)=1.0とは、イソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きちっと反応が終了する設計であり、つまり最高の強度を発現する領域である。本発明ではポリイソシアネート成分(a)の平均官能基数を2.0以上(好ましくは、2.0~4.0)、ポリオール成分(b)の平均官能基数を3.0以上(好ましくは、3.0~5.0)と多官能とすること、(NCO/OH)は0.7~1.0に設定されている。好ましくは0.7~0.9である。より好ましくは0.75~0.85である。これにて、ポリイソシアネート成分(a)の単位当たりの使用量を減じることができ、消失模型とした場合、恒温時、軟化・溶融・分解・燃焼が起こりやすい特徴が発現する。

30

【0036】

この反応硬化性樹脂(B)は下記化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものである。

40

【0037】

【化3】



【0038】

このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構

50

造であり、反応硬化性樹脂(B)中のポリエーテル鎖は5%以上35%以下で含有されるものである。ポリエーテル鎖はソフト成分であるから、35%より高く含有させると硬化物の硬度がショアー硬度65より小さくなり、ゴム弾性が強く発現するためポリスチレン粉末焼結積層樹脂模型との硬度バランスが取れなくなるからである。

【0039】

以下、本発明に使用される可塑剤(c)について説明する。

【0040】

本発明に使用する可塑剤(c)とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温において液状のものが好ましい。可塑剤(c)としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的に、エステル系可塑剤としては、ジオクチルアジベート(DOA)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソペンチル、エチレングリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、フロビレングリコール安息香酸ジエステル、ポリフロビレングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリコールジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、フロビレングリコールジオリエート、ポリフロビレングリコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑剤としては、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0041】

また、可塑剤(c)は下記化学構造式によって示されるポリエーテル鎖を含有するものが好ましい。

【0042】

【化4】



【0043】

このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、可塑剤(c)中のポリエーテル鎖は0-80%含有するものである。

【0044】

常温で液状の可塑剤(c)を高含有させると、可塑剤(c)が樹脂模型の表面へアブリードし、ベタツキ・タックが発生する。そこで、できるだけ可塑剤を高含有させるには、可塑剤5分以内で急速硬化せしめ、可塑剤(c)が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にミクロ分散状態にて閉じこめられる状態とすることが有効であることを、本出願人は見出した。この様な相分離ミクロ分散構造は言葉で表現するならば、蜂の巣状の硬化樹脂の中に幼虫となる可塑剤(c)が存在していると表現できる。蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であり、可塑剤(c)を蜂の巣内にて大切に保存し、外部へ放出しない構造である。よって、可塑剤(c)は硬化物表面ににじみ出し、タック発生

を引き起こすことはない。相分離ミクロ分散構造を取りない時は、可塑剤は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤は硬化物表面ににじみ出し、タックが出、にじみ出しが多いとベタツキが発生し易くなる。このような相分離ミクロ分散構造は電子顕微鏡によって確認することができる。相分離ミクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内に急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内である。可使時間が5分より長くなると、相分離ミクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上必要となり模型製作上迅速性が失われる。

【0045】

反応硬化樹脂液(B)として存在する時点では、可塑剤(c)は均一溶解状態が必要であり、反応硬化する段階で硬化樹脂から相分離ミクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではミクロ分散した可塑剤を包含し表面へのブリードを妨げるものである。こう言った微妙なバランスの上に組成が構成されるものである。つまり、可塑剤(c)と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計されるものである。親水性セグメントとしては、アルキレンオキサイド鎖が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択によって決定される。これらの親水性と疎水性のバランスはある程度 離 10
 させた設計が必要である。反応硬化性樹脂液(B)にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、フロピレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチレンオキサイド鎖やフロピレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い反応硬化性樹脂液(B)となり、親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。20
 同様に可塑剤(c)に含有されるエチレンオキサイド鎖やフロピレンオキサイド鎖の含有量を調整することにより、可塑剤(c)の親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。また可塑剤(c)のアルキレンオキサイド鎖以外の末端化学構造を変えることにより、疎水性の強さを変化させることができる。例えば、末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。このように、可塑剤(c)の化学構造と使用量、反応硬化性樹脂液(B)の化学構造と使用量を変えて相分離ミクロ分散する領域範囲を設定するものである。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、モノマーの二重結合の光熱ラジカル重合・カチオン重合やエポキシ/アミンの付加重合・ポリオール/ポリイソシアネートの付加重合等の化学反応において3次元網目構造を取るように連結されるもので 30
 ある。

【0046】

こう言ったバランスの下に設定される反応硬化性樹脂(B)中の常温液状の可塑剤(c)の含有量は10~30重量%である。30重量%より多くなると、相分離ミクロ分散適量以上となり硬化物表面にブリード・タックが発生する。10重量%より少なくなると、脱口ウ・焼成工程にて樹脂模型の加熱分解流失が惡くなり、鑄型にヘヤークラック・亀裂発生を起こす原因となる。

【0047】

一方、樹脂模型が脱口ウ工程・焼成工程の高温時、軟化・熱分解・流失・燃焼し易くするためには、下記化学構造式において示されるアルキレンオキサイド鎖を樹脂骨格や可塑剤分子内に埋め込むことが有効であることを見い出した。 40

【0048】

【化5】



【0049】

このアルキレンオキサイド鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・溶融・燃焼し易いセグメントである。このセグメントが硬化樹脂の中にちりばめられているために、溶融・分解・流失・燃焼が程良く完結されるものである。このアルキレンオキサイド鎖は反応硬化性樹脂本体及び可塑剤に埋め込まれるものであり、反応硬化性樹脂本体と可塑剤から基本的に構成される反応性硬化樹脂液(B)中に5-30重量%含有するものである。好ましくは、10-25重量%である。30重量%より多くなると非常に柔らかい樹脂となり、模型としての形状保持が難しい硬さとなる。5重量%より少なくなると、加温高温時の軟化・分解・溶融・燃焼が悪くなり焼失模型としての焼失性が損なわれることになる。

【0050】

このように、2液反応硬化性樹脂液(B)の樹脂組成の設定には、樹脂と可塑剤の親水性疎水性のバランス・樹脂の量と可塑剤量のバランス・硬化の速さと硬化物の硬さのバランス・などが相互に関与するものであり、それらのバランスが取れた適応範囲が本発明にて限定する請求範囲である。

【0051】

2液反応硬化性樹脂液(B)の実施例を挙げると次の通りである。

【0052】

3つ口コルベンにクルードMDI(NCO=32%)34重量部、可塑剤として、ジ2エチルヘキシルアジペートを14重量部仕込み均一溶解後、ポリプロピレングリコール(MW=400)2重量部を仕込み、均一溶解後、徐々に昇温し、80℃で5時間し、ウレタン化して末端NCOのウレタンプレポリマーとした。次いで消泡剤0.01重量部を仕込み均一混合溶解させた。これをポリイソシアネート成分(α)とした。

【0053】

次いで、4つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物(MW300)5.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物(MW=4400)28重量部、可塑剤としてジ2エチルヘキシルアジペート17重量部を仕込みキャビラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空中で100℃1時間脱水した。50℃以下に徐冷し、消泡剤0.01重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.5重量部を仕込み、70℃で1時間均一混合した。これにオクチル酸亜鉛1%キシレン溶液を添加し、可使時3分に調整した。これをポリオール成分(b)とした。ポリオール成分(b)とポリイソシアネート成分(α)の配合比は1:1(重量比)である。

【0054】

尚、本発明の平滑化に使用されるポリスチレン粉末焼結積層造型体と表面平滑化に使用する2液反応硬化性樹脂の接着性を評価した結果は下記の通り良好であった。

【0055】

(密着性試験)

接着評価試験体を作成する。この接着評価試験体として、ポリスチレン粉末焼結積層板をサンドペーパー掛けし、フラットな面を作成した。実施例において記載した2液反応硬化性樹脂液に、前記焼結積層板を浸漬し、減圧して含浸させて引き上げ、30分日乾燥硬化させた試験体、1日乾燥硬化させた試験体を作成した。そして、試験体のフラット面に幅1mmにてクロスカットし、100個の碁盤目を形成し、この100個の碁盤目クロスカット上に粘着テープを貼り付け勢いよく引き剥がし、2液反応硬化性樹脂液硬化層の剥離を肉眼判定した。

【0056】

(試験結果)

その結果、30分日乾燥硬化させた試験体及び1日乾燥硬化させた試験体のどちらも剥離は無く100/100であった。

【0057】

(表面平滑化試験)

試験体を作成する。ポリスチレン粉末焼結積層板を無処理試験体とし、本発明に係る方法

10

20

30

40

50

において表面処理されたポリスチレン粉末焼結積層板を評価試験体とした。前記試験体の表面を軽く指でなすって、表面の平滑性を感触評価した。

【0058】

(試験結果)

その結果として、ポリスチレン粉末焼結積層板無処理試験体が表面凹凸を強く感じたのに対して、2液反応硬化性樹脂液に含浸させて硬化させたポリスチレン粉末焼結積層板は表面凹凸が非常に少なくなった感じがした。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明よれば、ポーラスな粉末焼結積層模型の表面から2液反応硬化型ウレタン樹脂液をさせることにより、

(1) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液が超低粘度であるため、2液混合が素早く完結し、ポーラスな粉末焼結積層模型を浸漬して減圧させることで、外部連通内部空間の空気と簡単に置換され、含浸する効果が発現する。

(2) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液が超低粘度であるため、含浸・引き上げ時、過剰付着成分がすぐに垂れ落ちるため、均一被覆効果が発現する。

(3) 含浸工程終了後、2液反応硬化型ウレタン樹脂液の可使時間経過時、白化するの
で硬化の進行を肉眼判定出来る。

(4) 含浸工程終了後、2液反応硬化型ウレタン樹脂液の可使時間経過後30～60分
後にはタックフリーとなり、持ち運びが可能となる。

(5) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液は反応硬化タイプであり、固体表面への接着性が
良好である。また、部分含浸状態においてポーラスな凹凸面を被覆することになりアンカ
ー効果も発現されて接着性は良好である。

(6) ポーラスな粉末焼結積層模型の表面からポリスチレン微粒子の脱落を防止し、模
型全体の強度を向上させる効果が発現する。

(7) 特に、模型の薄肉エッジ部位の曲げ強度をアップさせることができ、ちょっとし
た応力による破損を防止する効果が発現する。

(8) ポーラスな粉末焼結積層模型の中空部位の表面を平滑化する効果が発現する。特
に流体が流れる中空管部位を保有する模型には最適である。これは通常の刷毛塗り工法や
スプレー塗布工法では対処出来ない。

(9) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液の硬化層は脱ロウ工程において液状可塑剤や熱分
解低分子化合物が流出するので、脱ロウ効果を有する。

(10) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液の硬化物は、熱軟化・分解し易い組成にて構成さ
れており、ロストワックス精密鑄造模型として使用された時、焼成工程にて燃焼し残留配
分は非常に少ない。

(11) ロストワックス精密鑄造模型として使用され、精密鑄造品の鑄肌は非常に滑らか
になり、鑄造品の仕上がり状態に見映えの向上が認められる。

(12) 特に内部に気体や流体が流れるマニホールドのような中空精密鑄造品では、その
内面が平滑であることが好ましく、本発明による製造方法に大きな優位性がある。

等の効果が発現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】樹脂模型の一例を示した平面図である。

【図2】図1で示した樹脂模型の一部を拡大した一部拡大断面図である。

【図3】図2の一部をさらに拡大した拡大断面図である。

【図4】樹脂含浸工程を示した説明図である。

【図5】樹脂硬化工程を示した説明図である。

【図6】樹脂硬化工程後の樹脂模型の一部拡大断面図である。

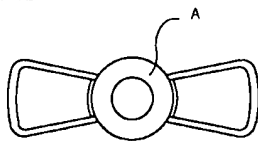
【符号の説明】

A 粉末焼結積層樹脂模型(樹脂模型)

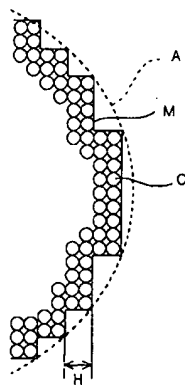
B 2液反応硬化型ウレタン樹脂液

- C 微粉末ポリスチレン粒子
- D 槽
- E 減圧弁
- F 気泡
- G 真空ポンプ
- H 積層ビッチ
- I 空隙部位
- J 圧力計
- K 電
- L 蓋部
- M 階段状表面
- N 円周状表面

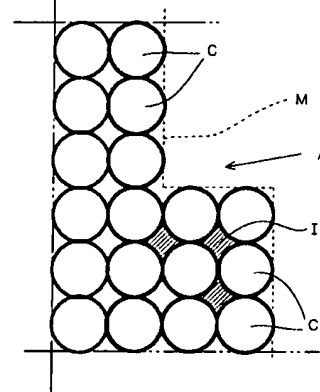
【図 1】



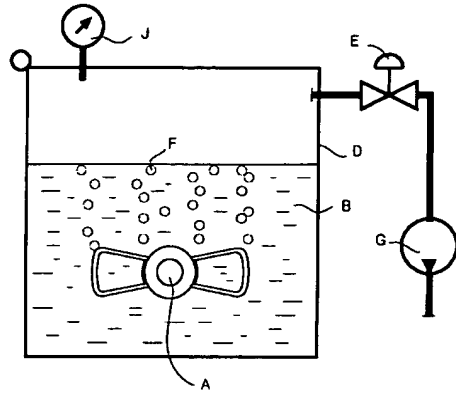
【図 2】



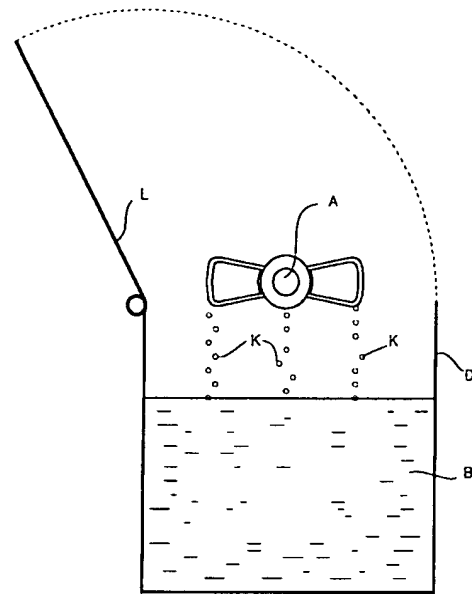
【図 3】



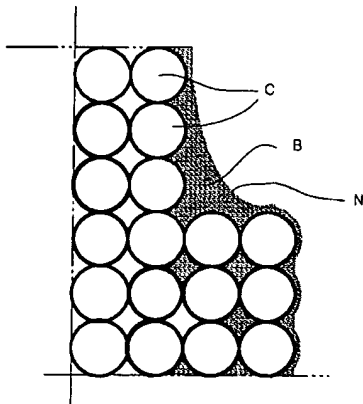
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 松村 実
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 斎藤 昭雄
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 菊地原 正人
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
Fターム(参考) 4E093 GA07 GB10 GC20 GD02
4F074 AA32 CD06 CE15 CE17 CE26 CE64 CE98 DA24 DA59

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.